

／ (19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-173368

(43) 公開日 平成7年(1995)7月11日

(51) Int.Cl.⁶
C 0 8 L 59/00

識別記号 庁内整理番号
L M L

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平5-322383

(22) 出願日 平成5年(1993)12月21日

(71) 出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72) 発明者 近藤 隆夫

三重県四日市市日永東二丁目4番16号 三
菱瓦斯化学株式会社四日市工場内

(72) 発明者 水谷 善平

三重県四日市市日永東二丁目4番16号 三
菱瓦斯化学株式会社四日市工場内

(72) 発明者 齊藤 竜夫

三重県四日市市日永東二丁目4番16号 三
菱瓦斯化学株式会社四日市工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オキシメチレン共重合体樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 熱安定性に優れたオキシメチレン共重合体組成物、特にカーボンブラック、酸化チタン等に代表される着色顔料を配合した場合、熱安定性が大きく損なわれる事の無い、オキシメチレン共重合体組成物を提供する。

【構成】 オキシメチレン共重合体100重量部に対して、立体障害性フェノール0.01～5重量部、アミン置換トリアジン化合物0.01～7重量部、特定の金属含有無機化合物0.001～5重量部、脂肪酸の金属塩0.001～5重量部、脂肪酸エステル0.01～5重量部、および、または、高級脂肪酸アミド0.01～5重量部を均一に溶解混練する。

【効果】 熱安定性に優れたオキシメチレン共重合体組成物、特にカーボンブラック、酸化チタン等に代表される着色顔料を配合した場合、熱安定性が大きく損なわれる事の無い、オキシメチレン共重合体組成物を提供することができる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 オキシメチレン共重合体100重量部に対して、

(A) 立体障害性フェノール0.01～5重量部と

(B) アミン置換トリアジン化合物0.01～7重量部と

(C) アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、または、無機酸塩、あるいは、アルコキシドからなる群で示される金属含有化合物の少なくとも一種0.01～5重量部と

(D) 炭素数10から36の脂肪酸のアルカリ金属、または、アルカリ土類金属塩0.001～5重量部と

(E) 炭素数2～10を有する多価アルコールと炭素数10～32を有する高級脂肪酸とから誘導される多価アルコールの脂肪酸エステル的一种以上0.01～5.0重量部、および、または、

(F) 炭素数10以上の長鎖を有する高級脂肪酸アミドの一種以上0.01～5.0重量

部とを配合してなる熱安定性に優れたオキシメチレン共重合体樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、熱安定化されたオキシメチレン共重合体樹脂組成物、特にカラー顔料に対する改良された熱安定性を有する該共重合体樹脂組成物に係わる。

【0002】

【従来の技術】トリオキサソと分子中にC-C結合を有する環状エーテルを共重して得られるオキシメチレン共重合体は（以下オキシメチレン共重合体と略する事がある）、その共重合体成分の末端から容易に分解すること、および、自動酸化により主鎖切断を伴う分解を起こすこと、さらには、これらの分解の結果、熱安定性が大きく損なわれることも良く知られている。

【0003】また、着色を目的にカーボンブラック、酸化チタン等に代表される着色顔料を配合した場合、これらの分解がさらに促進されオキシメチレン共重合体の熱安定性を大きく損ない、該共重合体のプラスチック材料としての使用を困難としていることも事実である。

【0004】これまでに、オキシメチレン共重合体の熱安定性改良を目的として、種々の安定剤を配合する技術が提案されてきた。例えば、特公昭55-22508号公報には、立体障害性フェノールと炭素数10～22の脂肪酸のアルカリ土類金属塩、および、または、アルカリ土類金属の水酸化物が、特公昭60-56748号公報には、立体障害性フェノールと炭素数22～36の脂肪酸のアルカリ土類金属塩が、特公昭62-44227号公報には、ポリアミドと炭素数12～35の脂肪酸、炭素数12～35の脂肪酸のカルシウム塩、炭素数12～35脂肪酸アルコールのカルシウム、または、マグネ

2

シウム塩からなる群の少なくとも一つとの組み合わせが、特公昭62-58387号公報には、アミン置換トリアジン化合物と立体障害性フェノール及びアルカリ、または、アルカリ土類金属の水酸化物、無機酸塩、カルボン酸塩または、アルコキシドからなる組み合わせが、特開平4-63857号公報には、炭素数2～10を有する多価アルコールと炭素数22～32を有する高級脂肪酸とから誘導される多価アルコールの脂肪酸エステルと炭素数12～35の脂肪酸のアルカリ土類金属塩の組み合わせが提案されている。しかしながら、これらの技術によつては、オキシメチレン共重合体の熱安定性は、改良されるものの、いまだ不十分であり、さらには、着色顔料を配合したときの熱安定性の低下は、殆ど改良されなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の解決しようとする課題は、オキシメチレン共重合体の着色を目的にカーボンブラック、酸化チタン等に代表される着色顔料を配合した場合、該共重合体の熱安定性が大きく損なわれること防止しすることにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の解決しようとする課題は、トリオキサソと分子中にC-C結合を有する環状エーテルを共重して得られるオキシメチレン共重合体100重量部に対して、

(A) 立体障害性フェノール0.01～5重量部と

(B) アミン置換トリアジン化合物0.01～7重量部と

(C) アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、または、無機酸塩、あるいは、アルコキシドからなる群で示される金属含有化合物の少なくとも一種0.01～5重量部と

(D) 炭素数10から36の脂肪酸のアルカリ金属、または、アルカリ土類金属塩0.001～5重量部と

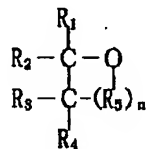
(E) 炭素数2～10を有する多価アルコールと炭素数10～32を有する高級脂肪酸とから誘導される多価アルコールの脂肪酸エステル的一种以上0.01～5.0重量部、および、または、

(F) 炭素数10以上の長鎖を有する高級脂肪酸アミドの一種以上0.01～5.0重量

部とを配合してなるオキシメチレン共重合体樹脂組成物により、優れた熱安定性が達成された。

【0007】本発明においてオキシメチレン共重合体とは、オキシメチレン主鎖中に0.4～40モル%、好ましくは、0.4～10モル%のオキシアルキレン単位を含む共重合体と言う。かかる共重合体は、ホルムアルデヒド、および、または、その環状オリゴマー、例えば、トリオキサソ、または、テトラオキサソに重合触媒の存在下、環状エーテル、または、環状アセタールを作用させることによって得られる。重合触媒としては、一般公

知のカチオン重合触媒が用い得るが、特に、フッ化ホウ素を含む化合物が好適であり、水和物、および、配位錯体化合物が用いられ、とりわけ、エーテル類との配位錯体である三フッ化ホウ素ジエチルエテラートが好ましい。



【0010】ここに、式中 R_1 、 R_2 、 R_3 、および、 R_4 は、同一、または、異なるものであり、水素原子、アルキル基、または、ハロゲンで置換されたアルキル基を表す。 R_5 は、メチレン基、または、オキシメチレン基、または、それぞれアルキル基、ハロゲン化アルキル基で置換されたメチレン基、または、オキシメチレン基（その際 n は、0 乃至 3 の整数である）を意味するか、さらには、一般式（2）、（3）で表される二価の基を意味する。この場合、 n は 1 であり、 m は 1 乃至 4 の整数である。また、上記のアルキル基は、1 乃至 5 の炭素原子を有し、その水素原子が 0 乃至 3 個のハロゲン原子、特に塩素原子に置換されていてもよい。

【0011】具体的な環状アセタール、または環状エーテルとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、エピクロルヒドリンさらには、1, 3-ジオキサラン、1, 3-ジオキセパン、1, 3, 5-トリオキセパン、1, 3, 6-トリオキソカン等が例示的にあげることができる。

【0012】重合反応によって得られたオキシメチレン共重合体は、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジイソプロピルアミン、トリーイソプロピルアミン、モノ- n -ブチルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミン、ピペリジン、モルホリン等の具体例で示される 1 級アミン、2 級アミン、3 級アミン、および、アルカリ金属やアルカリ土類金属の水酸化物、三価の有機りん化合物等を使用する公知の方法によって触媒の不活性化、除去処理を行うことができる。これらのなかで、3 級アミンを使用する方法、および、特公昭 55-42085 に示された三価の有機りん化合物を用いる触媒失活処理法は、好ましい方法である。

【0013】本発明の樹脂組成物の（A）成分である立体障害性フェノールとは、基本的には、一般式（4）で示される構造を少なくとも一個以上有する化合物を意味する。

【0014】

【化 2】

*【0008】コモノマーとして用いられる環状エーテル、または、環状アセタールとしては、次の一般式（1）で表される化合物が好適である。

【0009】

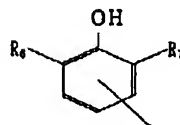
【化 1】

（1）

（2）

（3）

※



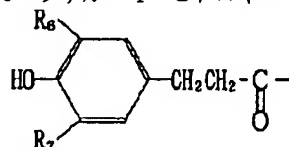
（4）

【0015】なお、式中 R_6 、および、 R_7 は、アルキル基、置換アルキル基を表す。

【0016】立体障害性フェノールの具体例としては、2, 2'-メチレン-ビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、4, 4'-メチレン-ビス（2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール）、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ベンゼン、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルジメチルアミン、ステアリル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、ジエチル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、2, 6, 7-トリオキサ-1-ホスファ-ビスクロ〔2, 2, 2〕-オクト-4-イル-メチル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナメート、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル-3, 5-ジステアリル-チオトリアジルアミン、2（2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシメチルフェノール、2, 4-ビス（ n -オクチルチオ）-6-（4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルアニリノ）-1, 3, 5-トリアジン、N, N'-ヘキサメチレンビス（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロキシナマミド）、オクタデシル-3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート、1, 6-ヘキサジオール-ビス〔3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、トリエチレングリコール-ビス〔3-（3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）

5

ル)プロピオネート〕、トリエチレングリコールービス〔3-(3-*tert*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕トリエチレングリコールービス〔3-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、2, 2'-チオジエチルービス〔3-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキ*



6

*シフェニル)プロピオネート〕等をあげることができるが、これらのなかで、特に好ましいものは、一般式(5)で示される構造を少なくとも一個以上有する化合物である。

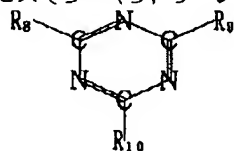
【0017】

【化3】

(5)

【0018】すなわち、これらの好ましい具体例としては、前記の中で、N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナミド)、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、1, 6-ヘキサンジオールービス〔3-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、トリエチレングリコールービス〔3-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、トリエチレングリコールービス〔3-(3-*tert*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕トリエチレングリコールービス〔3-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、2, 2'-チオジエチルービス〔3-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕が、これに該当する。

【0019】また、これらの中でより好ましいものは、1, 6-ヘキサンジオールービス〔3-(3, 5-ジ-※



(6)

【0022】なお、式中、R8, R9, R10 は、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、水添アリール基、アミノ基、または、置換アミノ基を意味し、その少なくとも一つは、アミノ基、もしくは、置換アミノ基である。

【0023】アミン置換トリアジン化合物、または、該アミノ置換トリアジン化合物とホルムアルデヒドとの初期重縮合物の具体例としては、グアナミン、メラミン、N-ブチルメラミン、N-フェニルメラミン、N, N-ジフェニルメラミン、N, N-ジアリルメラミン、N, N', N''-トリフェニルメラミン、N, N', N''-トリメチロールメラミン、ベンゾグアナミン、2, 4-ジアミノ-6-メチル-sym-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-ブチル-sym-トリアジン、2, 4-★50

※*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、トリエチレングリコールービス〔3-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、トリエチレングリコールービス〔3-(3-*tert*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕トリエチレングリコールービス〔3-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、2, 2'-チオジエチルービス〔3-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕である。

【0020】本発明の樹脂組成物の(B)成分であるアミン置換トリアジン化合物とは、基本的には、一般式(6)で示される構造を有するアミン置換トリアジン類、または、該アミノ置換トリアジン類とホルムアルデヒドとの初期重縮合物の少なくとも一種を意味する。

【0021】

【化4】

★ジアミノ-6-ベンジルオキシ-sym-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-ブトキシ-sym-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-シクロヘキシル-sym-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-クロロ-sym-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-メルカプト-sym-トリアジン、アメルン(N, N, N', N'-テトラシアノエチルベンゾグアナミン)、または、それらとホルムアルデヒドとの初期重縮合物等があげられる。中でも、メラミン、メチロールメラミン、ベンゾグアナミン、水溶性メラミン-ホルムアルデヒド樹脂は、特に好ましい。

【0024】本発明の樹脂組成物の(C)成分は、アルカリ金属、または、アルカリ土類金属の水酸化物、または同無機酸塩、または同アルコキシドであるが、無機塩

としては、炭酸塩、燐酸塩、ケイ酸塩、ほう酸塩などがあげられる。アルコキシドとしては、メトキシド、エトキシド、などがあげられる。これらの中で、好ましいものは、アルカリ土類金属の水酸化物、無機酸塩、アルコキシドであるが、より好ましいものは、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化カリウム炭酸カルシウム、および、炭酸マグネシウムである。

【0025】本発明の樹脂組成物の(D)成分は、炭素数10から36の脂肪酸のアルカリ金属またはアルカリ土類の金属塩であるが、好ましくは炭素数10~36を有する飽和、または、不飽和脂肪酸のアルカリ土類の金属塩であり、マグネシウム塩、カルシウム塩、バリウム塩、及びストロンチウム塩等を意味するが、脂肪酸の好ましい具体例としてはラウリル酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、モンタン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、オレイン酸、エルカ酸等があげられる。また、より好ましいものは、炭素数10~21の飽和、または、不飽和脂肪酸のアルカリ土類の金属塩である。

【0026】本発明の樹脂組成物の(E)成分の多価アルコールの脂肪酸エステルは、炭素数2~10を有する多価アルコールと炭素数10~32の、好ましくは炭素数22~32の高級脂肪酸から誘導されるエステル化合物を意味する。好ましい多価アルコールの具体例として、グリセリン、ジグリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビタン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチロールメタン、トリエチロールエタンがあげられる。好ましい高級脂肪酸は、炭素数22~32の高級脂肪酸であり、具体例としては、ベヘン酸、セロチン酸、モンタン酸、ラクセル酸等があげられる。

【0027】本発明の樹脂組成物の(F)成分の炭素数10以上の長鎖を有する高級脂肪酸アミドは、炭素数10以上の直鎖を有する高級脂肪酸と脂肪酸アミンとから誘導されるアミド化合物を意味するが、好ましい具体例は、ステアリン酸アミド、エチレンビスステアロアミド、メチレンビスステアロアミド、メチレンビスラウロアミド、パルチミン酸アミド、オレイン酸アミド等であるが、より好ましい具体例はエチレンビスステアロアミド、メチレンビスステアロアミド、メチレンビスラウロアミドがあげられる。

【0028】次に、本発明の樹脂組成物を構成するオキシメチレン共重合体と(A)~(F)の各成分は、オキシメチレン共重合体100重量部に対して、(A)立体障害性フェノール0.01~5重量部、好ましくは、0.01~1重量部と(B)アミン置換トリアジン化合物0.01~7重量部、好ましくは、0.1~1重量部と(C)アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、または無機酸塩、あるいは、アルコキシドからなる群で示される金属含有化合物の少なくとも一種を0.001~5重量部、好ましくは、0.001~3重量部と(D)炭素数10から36の脂肪酸のアルカリ金属、ま

たは、アルカリ土類金属塩0.001~5重量部、好ましくは、0.01~3重量部と(E)炭素数2~10を有する多価アルコールと炭素数22~32を有する高級脂肪酸とから誘導される多価アルコールの脂肪酸エステルの一種以上0.01~5重量部、好ましくは、0.01~3重量部、および、または、(F)炭素数10以上の長鎖を有する高級脂肪酸アミドの一種以上0.01~5重量部、好ましくは、0.01~3重量部を配合し得るが、好ましいのは、(A)と(B)と(C)と(D)と(E)および(F)成分からなる組成物である。また、各成分の配合量に関しては、上記の量より少ない場合は、安定化効果が不十分であり、多すぎる場合は、成型時ガス発生、成形品の外観不良等を招き、好ましくない。

【0029】本発明のオキシメチレン共重合体樹脂組成物を製造する方法は、公知の各種のものが採用できるが、基本的には、オキシメチレン共重合体と(A)~(E)、および、または、(F)の各成分を熔融混練りすることによって製造される。熔融混練りに先立ち、各成分をブレンダー、ヘンシェルミキサーのごとき混合装置により予備混合することは好ましい方法である。予備混合は、乾燥状態、または、湿化物、乳化液、懸濁液の状態、実施することもできる。湿化物、乳化液、懸濁液は、オキシメチレン共重合体に、水、メタノール、アセトン、ベンゼン、トルエン、シクロヘキサン等、および、その他の公知の溶媒を添加することにより調製される。

【0030】また、(A)~(F)の各成分は上記の予備混合をすることなく、押出機のパレル等に取り付けた添加口等から、直接、熔融状態にあるオキシメチレン共重合体に添加することも可能である。

【0031】(A)~(F)の各成分とオキシメチレン共重合体の熔融混練りは、一軸、二軸の各種押出機、ニーダー、バンバリーミキサー等のいずれの混練機によっても良いが、好ましいのは押出機である。より好ましいのは、ベント口を有し、減圧下に分解ホルマリン、不純物等の脱気除去が行える一軸、二軸の押出機である。熔融混練り温度は通常、オキシメチレン共重合体の融点以上に設定されるが、170~270℃が好適な温度範囲である。

【0032】また本発明の樹脂組成物には、所望に応じてその他安定剤、充填剤、顔料、滑剤、可塑剤、紫外線吸収剤、難燃剤、難燃助剤等の各種添加剤、他の樹脂、エラストマーなどその他成分が適宜配合され得る。

【0033】充填剤の例としては、ガラスビーズ、ウオラストナイト、マイカ、タルク、カオリン、二酸化珪素、クレー、アスベスト、シリカ、ケイソウ土、グラファイト、二硫化モリブデンなどの鉱物質充填剤、および、ガラス繊維、ミルドファイバー、チタン酸カリウム繊維、ボロン繊維等の無機繊維、並びに、炭素繊維、ア

ラミド繊維に代表される有機繊維をあげることができる。

【0034】以下、本発明について、参考例、実施例、比較例を示して、その実施態様と効果を具体的に説明するが、以下に示す例は、具体的に説明するためのものであって、本発明の実施態様や発明の範囲を限定するものとしては意図されていない。

【0035】

【実施例】

参考例1

トリオキサン100重量部とモノマーとして酸化エチレン2.5重量部を三沸化ホウ素エーテラートを触媒として、またメチラルを連鎖移動剤として使用し、互いにかみ合うパドルを持つ二軸のニーダー中で重合を行った。重合終了後少量のトリフェニルホスフィンのベンゼン溶液により触媒を失活処理後、粉碎しオキシメチレン共重合体を得た。p-クロロホルム(α-ピネン添加)中60℃における極限粘度は、1.4dl/gであった。

【0036】参考例2

トリオキサン100重量部とモノマーとして1,3-ジオキソラン4.3重量部を三沸化ホウ素エーテラートを触媒として、またメチラルを連鎖移動剤として使用し、互いにかみ合うパドルを持つ二軸のニーダー中で重合を行った。重合終了後少量のトリブチルアミンのベンゼン溶液により触媒を失活処理後、粉碎しオキシメチレン共重合体を得た。p-クロロホルム(α-ピネン添加)中60℃における極限粘度は、1.46dl/gであった。

【0037】実施例1

参考例1で製造したオキシメチレン共重合体100重量部に、トリエチレングリコールビス〔3-(3-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕(チバ・ガイギー社製 立体障害性フェノール、商品名イルガノックス245)0.5重量部と、メラミン0.2重量部と、水酸化マグネシウム0.05重量部と、ステアリン酸カルシウム0.1重量部とベヘニン酸モノグリセリド0.12重量部、および、エチレンビスステアロアミド0.15重量部を添加・配合し、ヘンシェルミキサーを用いて予備混合したのち、常法に従って、二軸押出機を使用して熔融混練〔シリンダー温度200℃〕し、次いで、ペレット化を行って樹脂組成物を得た。樹脂組成物の熱安定性評価は、このペレットを使用し、滞留熱安定性および成形時ホルマリン発生量を測定する事により行った。樹脂組成物の着色顔料に対する熱安定性評価は、上記ペレットにカーボンブラックを0.3重量部配合した後、二軸押出機で再熔融混練し、次いで、ペレット化して得たペレットを用いて、滞留熱安定性、および、成形時ホルマリン発生量を測定することにより実施した。評価試験の結果を、表1に示し

た。なお、滞留熱安定性、および、成形時ホルマリン発生量の測定は、以下のようにして行った。

・滞留熱安定性：75tonの型締め力を持つ射出成形機を用いてシリンダー温度240℃、成形サイクル30秒に設定して試験片にシルバーの発生するまでの時間を測定した。

・成形時ホルマリン発生量：25tonの型締め圧を有する射出成形機を用いて、シリンダー温度190℃、金型温度65℃、成形サイクル15秒に設定して、重量

10 1.5gの成形品〔試験試料〕を成形した。ここに成形された試験試料を、直ちに密閉試料容器に入れて、試験試料から発生するガスに含まれるホルムアルデヒドの量を定量した。

【0038】実施例2

実施例1において、参考例1で製造したオキシメチレン共重合体の替わりに参考例2で製造したオキシメチレン共重合体を使用した以外は、全て、実施例1と同様にして、表1に示す結果を得た。

【0039】実施例3

20 実施例1において、ベヘニン酸モノグリセリド0.12重量部の替わりにベヘニン酸モノグリセリドを0.06重量部を、エチレンビスステアロアミド0.15重量部の替わりにエチレンビスステアロアミドを0.075重量部を使用した以外は、全て、実施例1と同様にして、表1に示す結果を得た。

【0040】実施例4

30 実施例1において、エチレンビスステアロアミドの配合量を0.15重量部から0.00重量部に変えた以外は、全て、実施例1と同様にして、表1に示す結果を得た。

【0041】実施例5

実施例1において、ベヘニン酸モノグリセリドの配合量を0.12重量部から0.00重量部に変えた以外は、全て、実施例1と同様にして、表1に示す結果を得た。

【0042】比較例1

40 実施例1において、ベヘニン酸モノグリセリドの配合量を0.12重量部から0.00重量部に、エチレンビスステアロアミドの配合量を、0.15重量部から0.00重量部に変えた以外は、全て、実施例1と同様にして、表1に示す結果を得た。

【0043】比較例2

実施例1において、ステアリン酸カルシウムの替わりにカプリン酸ナトリウムを使用した以外は、全て、実施例1と同様にして、表1に示す結果を得た。

【0044】比較例3

実施例1において、ステアリン酸カルシウムの替わりにカプリン酸ナトリウムを、ベヘニン酸モノグリセリドの替わりにカプリル酸エチルを使用した以外は、全て、実施例1と同様にして、表1に示す結果を得た。

50 【0045】比較例4

11

実施例3において、エチレンビスステアロアミドの代わりにプロピオン酸アミドを、ベヘニン酸モノグリセリドの代わりにカプリル酸エチルを使用した以外は、全て、実施例1と同様にして、表1に示す結果を得た。

【0046】実施例6

実施例1において、トリエチレングリコールビス〔3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕の代わりにペンタエリスリチル-тетрахис〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕(チバ・ガイギー社製 立体障害性フェノール、商品名イルガノックス1010)を、水酸化マグネシウムの代わりに水酸化カルシウムを、ステアリン酸カルシウムの代わりにモンタン酸ナトリウムを使用した以外は、全て、実施例1と同様にして、表2に示す結果を得た。

【0047】実施例7

実施例1において、ベヘニン酸モノグリセリドの配合量を0.60重量部に、エチレンビスステアロアミドの配合量を0.075重量部に変更した以外は、全て、実施例1と同様にして、表2に示す結果を得た。

【0048】実施例8

実施例6において、エチレンビスステアロアミドの配合量を0.15重量部から0.00重量部に変えた以外

12

は、全て、実施例6と同様にして、表2に示す結果を得た。

【0049】実施例9

実施例6において、ベヘニン酸モノグリセリドの配合量を0.12重量部から0.00重量部に変えた以外は、全て、実施例6と同様にして、表2に示す結果を得た。

【0050】比較例5

実施例6において、ベヘニン酸モノグリセリドの配合量を0.12重量部から0.00重量部に、エチレンビスステアロアミドの配合量を0.15重量部から0.00重量部に変えた以外は、全て、実施例6と同様にして、表2に示す結果を得た。

【0051】

【発明の効果】本発明のオキシメチレン共重合体樹脂組成物は、オキシメチレン共重合体に(A)～(E)、および、または、(F)の各成分が効果的に作用したために、従来の安定剤の組み合わせでは達成されなかった熱安定性が実現された。特に、カーボンブラック、酸化チタンに代表される着色顔料配合時の優れた熱安定性は、従来の安定剤配合技術からは予想困難なものである。

【0052】

【表1】

	安定剤組成 (A~I)						溶解性 (分)		ホルマリン濃度 (PPM)	
	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	非着色	着色 (CII配合)	非着色	着色 (CII配合)
実施例 1	0.5	0.2	0.05	0.1	0.12	0.15	00	48	38	47
実施例 2	0.5	0.2	0.05	0.1	0.12	0.15	58	48	30	48
実施例 3	0.5	0.2	0.05	0.1	0.06	0.075	50	42	40	43
実施例 4	0.5	0.2	0.05	0.1	0.06		38	28	58	61
実施例 5	0.5	0.2	0.05	0.1	0.12	0.15	42	30	55	00
比較例 1	0.5	0.2	0.05	0.1			24	10	70	110
比較例 2	0.5	0.2	0.05	0.1	0.06	0.075	30	10	66	80
比較例 3	0.5	0.2	0.05	0.1	0.06	0.075	32	14	73	85
比較例 4	0.5	0.2	0.05	0.1	0.06	0.075	20	10	80	90

安定剤記号の内容

- (A) : イルガノックス 245
 (B) : メラミン
 (C) : 水酸化マグネシウム
 (D) : ステアリン酸カルシウム
 (E) : ベヘニン酸モノタリセリド
 (F) : エチレンビスステアロアミド
 (G) : カプリル酸ナトリウム
 (H) : カプリル酸エチル
 (I) : プロピオン酸アミド
- (A') : イルガノックス 1010
 (C') : 水酸化カルシウム
 (D') : モンタン酸ナトリウム

【0053】

* * 【表2】

	安定剤組成 (単位%)						濃度安定性 (分)		メルマリン発生量 (PPM)	
	安定剤配合量 (単位%)						非着色	着色 (CII配合)	非着色	着色 (CII配合)
	(A')	(B)	(C')	(D')	(E)	(F)	62	50	35	47
実施例 6	0.5	0.2	0.05	0.1	0.12	0.15				
実施例 7	0.5	0.2	0.05	0.1	0.06	0.075	55	44	38	43
実施例 8	0.5	0.2	0.05	0.1	0.12		40	32	51	56
実施例 9	0.5	0.2	0.05	0.1		(F)	42	32	53	64
比較例 5	0.5	0.2	0.05	0.1		0.15	24	10	65	90

安定剤記号の内容

- (A') : イルガノックス 245
 (B) : メラミン
 (C) : 水酸化マグネシウム
 (D) : ステアリン酸カルシウム
 (E) : ベヘニン酸モノグリセリド
 (F) : エチレンビスステアレート
 (G) : カブリン酸ナトリウム
 (H) : カブリン酸エチル
 (I) : プロピオン酸アミド
- (A') : イルガノックス 1010
 (C') : 水酸化カルシウム
 (D') : センタン酸ナトリウム

フロントページの続き

(72)発明者 松村 高鋭

三重県四日市市日永東二丁目4番16号 三
 菱瓦斯化学株式会社四日市工場内